

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-106840

(43)Date of publication of application : 07.05.1991

(51)Int.Cl.

C07C 31/12
C07C 29/04
C07C 29/80
C07C 31/125
// B01J 31/10
C07B 61/00

(21)Application number : 02-226422

(71)Applicant : CHEM RES & LICENSING CO

(22)Date of filing : 28.08.1990

(72)Inventor : ARGANBRIGHT ROBERT P
SMITH JR LAWRENCE A

(30)Priority

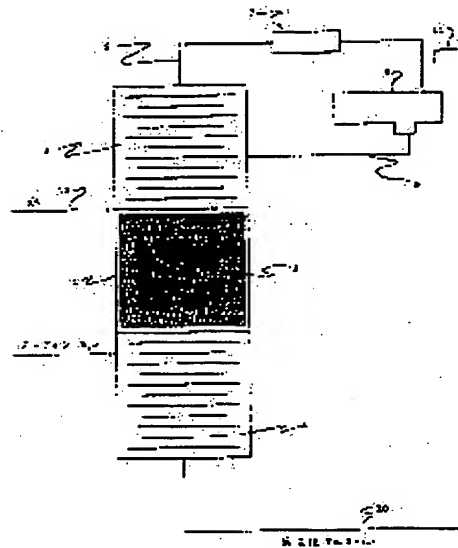
Priority number : 89 399259 Priority date : 28.08.1989 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF TERTIARY ALCOHOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject compound, by feeding water to a distillation column reactor containing a bed of an acidic ion exchange resin, at a point above the height of the bed and feeding simultaneously an isoolefin-containing hydrocarbon to the column at a point below the bed, bringing the both into contact with the above resin and separating the subject compound from the column at a point below the bed by fractional distillation.

CONSTITUTION: Tertiary alcohols (e.g. t-butanol, t-amyl alcohol) are produced by feeding water 12 to a catalyst bed 2 of an acidic ion exchange resin at a point just above the bed and an olefin material 5 (e.g. isobutylene- or isoamylene-containing material) at a point below the bed, and effecting the reaction in the catalyst bed 2 at 140-185° C under 25-225 psig. The reaction mixture is boiled in the catalyst bed, followed by withdrawing alcohol solution with higher boiling point from line 10 through a point 4 below the bed. The unreacted hydrocarbon is withdrawn from the column at a point above the bed and a portion of the unreacted hydrocarbon is refluxed. The amount of water in the alcohol fraction in the lower part of the distillation column is measured and the water feed rate is adjusted to maintain the amount above 0, but below the azeotropic concentration, so that the catalyst is maintained in the hydrated condition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-106840

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月7日

C 07 C 31/12

6958-4H

29/04

29/80

31/125

// B 01 J 31/10

6958-4H

C 07 B 61/00

6939-4G

3 0 0

X

審査請求 未請求 請求項の数 16 (全10頁)

⑮ 発明の名称 第三級アルコールの製造法

⑯ 特 願 平2-226422

⑰ 出 願 平2(1990)8月28日

優先権主張 ⑱ 1989年8月28日 ⑲ 米国(US) ⑳ 399259

⑳ 発 明 者 ロバート・ビー・アー アメリカ合衆国テキサス州77586, シーブルック, デイヴ
ガンブライト ンポート 814㉑ 発 明 者 ローレンス・エイ・ス アメリカ合衆国テキサス州77401, ビューストン, バイ
ミス・ジュニアー ン・ストリート 5009㉒ 出 願 人 ケミカル・リサーチ・ アメリカ合衆国テキサス州77507, バサデナ, ベイ・エリ
アンド・ライセンシン ア・ブールヴァード 10100
グ・カンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名

明 細 書

1. (発明の名称)

第三級アルコールの製造法

2. (特許請求の範囲)

1. (a) 酸性カチオン交換樹脂の層を含んだ蒸留塔反応器に水を供給する工程。このとき前記水は前記層より上の箇所にて供給される;

(b) 前記層より下の箇所にて、イソオレフィンを含有した炭化水素流れを前記蒸留塔反応器に同時に供給する工程;

(c) 前記蒸留塔反応器中において、

(1) 前記炭化水素流れと前記水を前記酸性イオン交換樹脂と接触させ、これによって前記イソオレフィンの一部を前記水と反応させて、第三級アルコール、未反応の水、及び未反応イソオレフィンを含有した混合物を形成させること; 及び

(2) 分別蒸留によって、前記第三級アルコールを前記の未反応水と未反応イソオレフィンから分離すること;

を同時に行う工程;

(d) 前記層より下の箇所にて、前記蒸留塔反応器から前記第三級アルコールを取り出す工程; 及び

(e) 前記層より上の箇所にて、前記蒸留塔反応器から前記未反応炭化水素を取り出す工程;

の各工程を含んでなる、第三級アルコールの製造法。

2. 前記未反応炭化水素の一部が凝縮され、還流物として前記蒸留塔反応器に戻される、請求項1記載の製造法。

3. 水の供給量が、イソオレフィンと水との反応を起こさせるのに十分な水を与えつつ、触媒を水和状態に保持するよう制御され、これによって第三級アルコールが形成される、請求項1記載の製造法。

4. 必要とされる水の量が、蒸留塔の下方部分におけるアルコールフラクション中の水の量を測定することによって、そして蒸留塔内の温度と

圧力にてその量をゼロよりは多いが共沸濃度より少なく保持することによって求められる。請求項3記載の製造法。

5. 前記層において、触媒を確実に湿潤させて触媒が水和状態に保持されるよう液体レベルが保持される。請求項4記載の製造法。

6. 前記イソオレフィンがイソブチレンであり、前記第三級アルコールが第三級ブチルアルコールである。請求項1記載の製造法。

7. 前記イソオレフィンがイソアミレンであり、前記第三級アルコールが第三級イソアミルアルコールである。請求項1記載の製造法。

8. 前記蒸留塔反応器が、15~300psigの範囲の圧力及び120~250°Fの層内温度で運転される。請求項1記載の製造法。

9. 前記蒸留塔反応器内の圧力が25~225psigである。請求項8記載の製造法。

10. 前記層内温度が140~185°Fである。請求項9記載の製造法。

11. (a) 酸性カチオン交換樹脂の層を含ん

に保持する工程；

(e) 前記層より下の箇所にて、前記蒸留塔反応器から前記第三級アルコールを取り出す工程；及び

(f) 前記層より上の箇所にて、前記蒸留塔反応器から前記未反応炭化水素を取り出す工程；

の各工程を含んでなる、第三級アルコールの製造法。

12. 前記イソオレフィンがイソブチレンであり、前記第三級アルコールが第三級ブチルアルコールである。請求項11記載の製造法。

13. 前記イソオレフィンがイソアミレンであり、前記第三級アルコールがイソアミルアルコールである。請求項11記載の製造法。

14. 前記蒸留塔反応器の圧力が155~300psigである。請求項11記載の製造法。

15. 前記蒸留塔反応器の温度が、前記層内において120~250°Fである。請求項14記載の製造法。

だ蒸留塔反応器に水を供給する工程。このとき前記水は前記層より上の箇所にて供給される；

(b) 前記層より下の箇所にて、イソオレフィンを含有した炭化水素流れを前記蒸留塔反応器に同時に供給する工程；

(c) 前記蒸留塔反応器中において、

(1) 前記炭化水素流れと前記水を前記酸性イオン交換樹脂と接触させ、これによって前記イソオレフィンの一部を前記水と反応させて、第三級アルコール、未反応の水、及び未反応イソオレフィンを含有した混合物を形成させること；及び

(2) 分別蒸留によって、前記第三級アルコールを前記の未反応水と未反応イソオレフィンから分離すること；

を同時に行う工程；

(d) 前記反応蒸留ゾーンにおける選定された箇所にて内部運流物の下向き流れを制限して、液体と蒸留蒸気とのさらなる接触と反応を起こさせるために液体レベルを制限箇所より上

16. (a) 酸性カチオン交換樹脂の層を含んだ蒸留塔反応器に水を供給する工程。このとき前記水は前記層より上の箇所にて供給される；

(b) 前記層より下の箇所にて、イソオレフィンとこれに対応するn-オレフィンを含有した混合物を前記蒸留塔反応器に同時に供給する工程；

(c) 前記蒸留塔反応器中において、

(1) 前記混合物と前記水を前記酸性イオン交換樹脂と接触させ、これによって前記イソオレフィンの一部を前記水と反応させて、第三級アルコールを形成させること；及び

(2) 分別蒸留によって、前記第三級アルコールを前記n-オレフィン、未反応水、及び未反応イソオレフィンから分離すること；を同時に行う工程；

(d) 前記層より下の箇所にて、前記蒸留塔反応器から前記第三級アルコールを取り出す工程；及び

(e) 前記層より上の箇所にて、前記蒸留

塔反応器から前記 *n*-オレフィンを取り出す工程；

の各工程を含んでなる、イソオレフィンと *n*-オレフィンを含有した混合物からイソオレフィンを分離する方法。

3. (発明の詳細な説明)

本発明は第三級アルコールの製造法に関する。

1-ブチルアルコール(TBA)と1-アミルアルコール(TAA)は従来、硫酸と相当するオレフィンを反応させてサルフェートとし、次いでこれを加水分解することによって合成されてきた。硫酸を使用すると、希酸副生物の再構成が必要となり、該プロセスはエネルギー効率が悪く且つ腐食性の問題を有している。ある量のTBAを含有した過剰の水を再循環する場合、特別な処理を施さないと腐食を引き起こす。しかしながら、現在製造されているTBAの殆どは、プロピレンオキシドを得るためのオキシラン法(OXIRANE process)からの副生物である。該プロセスにおいては、イソブタンが酸化されてヒドロペルオキシドとなり、次いで

4,443,559;及び 4,482,775号各明細書中に説明されている。

簡単に言えば、上記特許に記載されている工業用の好ましい触媒構造物は、布ベルトに沿ってある間隔を置いて配置され且つ粒状触媒物質を含有した複数のポケットを有する布ベルトを含んでなり、前記布ベルトが、ステンレス鋼製編組メッシュのようなスペーシング材料の周りにらせん状に巻かれている。次いで、これらのユニットが蒸留塔反応器中に配置される。さらに、共通の形で譲渡された米国特許第 4,443,559号及び 4,250,052号各明細書にも、種々の触媒構造物が開示されている。

簡単に言えば、本発明は、固定層酸性イオン交換樹脂(触媒蒸留塔構造物として作用する)を含有した蒸留塔反応器中に相当するオレフィンと水とを接触させることによる、1-ブチルアルコールと1-アミルアルコールの製造法である。酸性イオン交換樹脂中にてオレフィンと水が反応してアルコールを形成し、これと同時に、分別蒸留

このヒドロペルオキシドが触媒によりプロピレンと反応してプロピレンオキシドとTBAを生成する。

さらに最近では、酸性イオン交換樹脂を使用し、混合C₄流れ中のイソブチレンを水と反応させてTBAが製造されている。例えば米国特許第 4,087,471及び 4,100,220号明細書を参照。このイオン交換樹脂触媒によるプロセスはかなりの発熱を伴い、平衡反応に限定され、従ってTBAを過剰の水から分離する必要がある。米国特許第 4,087,471号明細書は、特に固定層反応器を冷却するという態様に関する。さらに、オリゴマーが副生物として生成し、その生成速度は使用される過剰の水の量によって求められる。

最近、触媒反応を行う新規な方法が開発され、該方法では、蒸留塔構造物としての触媒構造物を使用し、反応系の成分を蒸留によって同時に分離することができる(該方法は通常、触媒蒸留と呼ばれている)。このようなシステムについては、米国特許第4,215,011; 4,232,177; 4,242,530; 4,302,356; 4,307,254; 4,336,407; 4,439,350;

によってアルコール生成物が反応物から分離される。

一般には、アルコール生成物は、反応物もしくは供給物中における他の成分より沸点が高いため、アルコール(1-ブチルアルコール又は1-アミルアルコール)が留去されずに残って蒸留塔の下方に移行し、これによって反応の駆動力が増大する(なぜなら、反応生成物が除去され、逆反応に寄与しないからである(ルシャトリエの原理))。さらに、触媒層において混合物が沸騰するので、反応温度は系の圧力における沸点によって制御される。反応熱によりさらに沸騰が引き起こされるが、温度は上昇しない。

従って、系の圧力を調節することによって、反応速度に対する制御が可能となる。さらに、処理量を調節すれば(滞留時間=液空間速度⁻¹)、オレフィンの転化程度のさらなる制御が可能となる。

触媒層における水の濃度は、触媒を水和状態に保持するよう、そして反応に対して充分であって且つ水共沸物を系中に収容できるように注意深く制

御しなければならない。水の使用量が多すぎると、アルコール生成物が水を含有し、そして水の量が過剰であるために反応速度が低下する。水の使用量が少なすぎると、C₃又はC₃オレフィンのオリゴマー化が起こる。

適切な水の量を制御する1つの方法は、蒸留塔内のアルコールフラクション中に存在する水の量を測定し、そして使用される温度と圧力において、その量をゼロより多いが共沸濃度より少なく保持する、という方法である。触媒を確実に湿潤させるために、触媒層は溢流状態にて操作されるのが好ましい。すなわち、液体レベルは、触媒層全体にわたって保持しなければならない。

本明細書では“液体レベル”とは、単なる蒸留ゾーンより上の連続液相とは異なる反応蒸留ゾーンにおける当該物質の増大した密度を意味する。反応蒸留ゾーンにおいて存在する相系は、物理的にはフロス(froth)である。これは、反応蒸留ゾーン中に保持されている液体を通して蒸気が移動するためである。

第1図には、相当するオレフィンの水和により第三級アルコールを製造するよう配置された蒸留塔反応器1の流れ図が示されている。オレフィン、通常得られる混合C₃又は混合C₃流れ中に含まれているイソブチレンでもイソアミレンでもよい。このような流れは、一般にはノルマルオレフィンと第三級オレフィンの混合物であり、あるものはアルカン成分に対応し、あるものは高級及び低級炭化水素成分に対応する。本発明のプロセスの利点の1つは、比較的低濃度の第三級オレフィンが混合流れから実質的に除去できる、ということである。ノルマルオレフィンとイソオレフィンは蒸留による分離が困難であり、従って本発明のプロセスは、分離を行うと同時に有用な生成物(すなわちアルコール)を一段法にて得るための手段を提供する。極めて希薄な第三級流れ(<5モル%)を使用した場合でも反応を行うことができるが、経済的な観点から、供給物としては5モル%以上の第三級オレフィンを使用するのが好ましい。

蒸留塔反応器1は3つの部分に分けることがで

このことに対する他の見方は、通常の蒸留においては、蒸気を通してしたり落ちて触媒と接触する液体(内部還流物)を伴った形で蒸気が存在するが、一方本発明の“溢流”系(“flooded” system)においては、蒸気が液相を通して移動してフロス又は泡(foam)を生成する、ということである。要するに、蒸留というものの利点(すなわち、蒸留によって種々の成分が分離される)はそのまま得られると共に、触媒と接触する液体量が増大することから合成反応が改良される。

オレフィンを含有した流れは触媒層より下に、そして水は触媒層より上に導入するのが好ましい。アルコール生成物は塔底液として取り出され、未反応オレフィン(数種のC₃又はC₃不活性物も含めて)とアルコールを含まない水はオーバーヘッドとして取り出される。水は、腐食の問題を起こすことなく蒸留塔へ再循環される。

適切な分離を確実に行うために、トレーや不活性充填物のような従来の触媒構造物を触媒層の上側及び/又は下側に使用してもよい。

中央部分2は、米国特許第4,215,011号明細書に記載の如く支持された酸性イオン交換樹脂触媒層を含んでいる。蒸留塔の上側部分3と下側部分4は、標準的な蒸留塔構造物(例えばトレーもしくは不活性充填物)を含んでいる。

触媒層2のすぐ上の箇所に、水12が蒸留塔反応器1に供給される。オレフィン供給物5(イソブチレン又はイソアミレンであり、これらは混合C₃流れ又は混合C₃流れ中に含まれていてもよい)が、触媒層より下の箇所に供給される。触媒層においてオレフィンが水と反応し、第三級アルコール(供給されるオレフィンに応じてTBA又はTAAが形成される。触媒層の温度は、蒸留塔内の圧力下における混合物の沸点に保持される。混合物が沸騰し、アルコールがより高い沸点を有する成分であるので、いくらかの溶解水とオレフィンを含有したアルコール液が蒸留塔の下側部分4に向かって流れ、そこにおいて反応物からの生成物の分離が完了し、ライン10を介して取り出される。反応生成物であるアルコールは形成されると直ち

に触媒層から取り出されるので、逆方向の反応は最小限に抑えられ、反応条件に応じて通常の平衡量より多い量の生成物が形成される。

同様に、通常の蒸留の場合と同じように、いくらかの反応生成物を含んだ低沸点成分（水とオレフィン（及び不活性のC₆成分とC₇成分））が蒸留されて蒸留塔の上方へ移行し、そこで分離が完了する。第三級オレフィンの殆どが優先的に水と反応してアルコールを形成するが、ある程度の二重化が予想され、二重化物（ジイソブチレン(DIB)とジイソアミレン）が塔底液と共に蒸留塔から出る。α-オレフィンもオーバーヘッド6として留去される。好ましくは、オーバーヘッドの一部（主として未反応炭化水素）が凝縮器7において凝縮されて還流物としてアキュムレーター8からライン9を介して蒸留塔反応器1の上側部分3に戻され、そしてオーバーヘッドの残りがライン11を介して除去される。

蒸留塔反応器は、減圧、大気圧、又は過圧のいずれにても運転することができる。触媒層の温度

は、運転圧力における混合物の沸点である。圧力は一般には15~300psigで、これに対応する触媒層温度が120~300°Fであり、好ましくは圧力が130~200psigで、これに対応する温度が140~200°Fである。

触媒を水和状態に保持するのに充分な、且つ第三級アルコールへの反応を支持するのに充分な水が確実に得られるよう、水の流量が調節される。水の使用量が多すぎる場合、生成物中に水が含まれるようになる。水の使用量が少なすぎる場合、オレフィンのオリゴマー化が起こる。水の必要量を制御する1つの方法は、蒸留塔の下側部分内のアルコールフラクション中における水の量を測定し、使用される温度と圧力にてその量をゼロよりは多いが共沸温度よりは少なく保持する、という方法である。触媒層部分2は、共通の形で凝縮された同時係属中の特許出願第07/328,487号明細書に記載の如く、溢流状態にて操作されるのが好ましい。第2図に示したシステムは第1図のシステムと基本的には同じであり、触媒の直ぐ下に液

体流れレストリクター20を配置することによって、触媒層2において液体レベルが保持できるようになっている。レストリクターの周りに液体バイパスライン22を使用して、液体レベル（これは触媒層間の圧力差、又は触媒層の底部と蒸留塔の頂部との間の圧力差によって測定される）を制御する。このタイプの溢流を得るための、特許出願第07/328,487号明細書に記載の他の実施態様は、本明細書の第1図に示した蒸留塔を2つの塔部分（1つは触媒層2であり、もう1つは従来型のトレイ4である）に分けることにあり、触媒層から従来型トレイへの液体下向き流れが流量制御弁（2つの蒸留塔部分間の液体流れレストリクターとして作用し、予め定めた所望の液体レベルを例えば圧力差によって触媒層に保持する）によりコントロールされる。従来型トレイ4上にて分離された未反応イソアルケンの蒸気は、ラインによって触媒層のある箇所（例えば触媒層の底部、すなわち従来型トレイから蒸気が直接妨げられずに上昇してくる箇所）に送られる。

バルブ、リボイラー、スリップストリーム(slip stream)等の従来部品については図示していないが、これらはこうしたシステムの構築に対して通常使用されるものであり、特に説明は行わない。

適切な酸性カチオン交換樹脂としてはスルホン酸基を有する交換樹脂があり、これらは芳香族ビニル化合物の重合又は共重合を行い、次いでスルホン化を行うことによって得られる。ポリマー又はコポリマーを作製するのに適した芳香族ビニル化合物の例としては、スチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルエチルベンゼン、メチルスチレン、ビニルクロロベンゼン、及びビニルキシレン等がある。これらのポリマーを作製するには数多くの方法を適用することができる。例えば、単独重合又は他のモノビニル化合物との混合状態にて重合したり、あるいはまたポリビニル化合物（例えばジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルフェニルエーテル等）を使用して架橋させることによって作製することもできる。これらのポリマーは、溶媒や分散剤が存在しても存

在していなくても作製することができ、種々の重合開始剤（例えば、無機過酸化物、有機過酸化物及び過硫酸塩等）を使用することができる。

公知の方法によって、これらのビニル芳香族ポリマーにスルホン酸基を導入することができる。例えば、濃硫酸とクロロスルホン酸を使用してポリマーをスルホン化することによって、又はスルホン酸基を有する芳香族化合物を共重合することによって目的を果たすことができる（米国特許第2,366,007号明細書を参照）。既にスルホン酸基を含有しているポリマーに、さらにスルホン酸基を導入することができる。例えば、発煙硫酸（すなわち、三酸化イオウを含有した硫酸）で処理することによって目的を果たすことができる。発煙硫酸による処理は0～150℃で行うのが好ましく、また硫酸は、反応後においても10～50%の遊離の三酸化イオウを含有するよう、充分な三酸化イオウを含有していなければならない。こうして得られた生成物は、芳香族1個当たり平均1.3～1.8個のスルホン酸基を含有している。スルホン酸基

を含有した適切なポリマーは、芳香族モノビニル化合物と芳香族ポリビニル化合物（特にジビニル化合物）とのコポリマーであり、この場合、ポリビニルベンゼンの含量は、好ましくはコポリマーの1～20重量%である（ドイツ特許第908,240号明細書を参照）。イオン交換樹脂は、一般には約0.25～1mmの粒状サイズにて使用されるが、0.15～約2mmのサイズの粒状物も使用することができる。触媒が微細になるほど大きな表面積が得られるが、反応器を通しての圧力降下が大きくなり、触媒を掻き混ぜるのにより高い蒸気速度が必要となる。これらの触媒がマクロレティキュラーな形態であると、さらされる表面積ははるかに大きく、これらの樹脂触媒はいずれもゲル型触媒に比べて非水炭化水素媒体中にて受ける膨潤が少ない。

この形態においては、樹脂は緻密すぎる触媒層を形成し、蒸留において十分に機能しない。なぜなら、触媒層を通して極めて大きな圧力降下が存在し、内部還流物と上昇蒸気の流れが妨げられるからである。従来の蒸留塔構造物の形状をし

た樹脂（例えば、リングやサドル等）も、本発明において使用することができる。クロス(cloth)、スクリーンワイヤ(screen wire)、又はポリマーメッシュ(polymeric mesh)等の多孔質容器中に粒状樹脂を装入することにより、こうした粒状樹脂を使用することができる。容器を造るのに使用される材料は、反応系における反応物及び条件に対して不活性でなければならない。クロスはこの要件を満たすものであればいかなる材料でもよい。例えば、コットン、ガラス繊維、ポリエステル、及びナイロン等がある。スクリーンワイヤは、アルミニウム、銅、又はステンレス鋼等いずれであってもよい。ポリマーメッシュは、ナイロンやテフロン等である。容器を造るのに使用される材料の1インチ当たりのメッシュ又はスレッド(threads)は、触媒が保持され且つ触媒が材料中の開口を通過しないようなものである。約0.15mmサイズの粒子又は粉末を使用することができ、そして最大約1/4インチ直径の粒子を容器中に使用することができる。

触媒粒子を収容するのに使用される容器は、いかなる形態であってもよい（例えば、共通の形で譲渡された上記特許中に開示されているポケット）、あるいは単一のシリンダー、球体、ドーナツ、立方体、又はチューブ状等であってもよい。

固体触媒物質を含有した各容器は、触媒成分を含んでなる。各触媒成分は、少なくとも70容量%～最大約95容量%のオープンスペースを含んだスペーシング成分と密に結びついている。この触媒成分は、硬質体であっても、弾性体であっても、あるいはこれらの組合せ体であってもよい。触媒成分とスペーシング成分とが組合わさって、触媒蒸留塔構造物が形成される。触媒蒸留塔構造物に対するオープンスペースの全容積は、少なくとも10容積%であり、好ましくは少なくとも20容積%～最大約65容積%である。従って望ましくは、スペーシング成分又はスペーシング材料は、触媒蒸留塔構造物の約30容積%を、好ましくは約30容積%～70容積%を構成しなければならない。弾性材料が好ましい。このような材料の適切なものはオ

オープンメッシュの編組ステンレスワイヤであり、一般にはデミスターワイヤ (demister wire) 又は発泡アルミニウムとして知られている。他の弾性成分としては、ナイロンやテフロン等の類似のオープンメッシュ編組ポリマーフィラメントがある。オープンスペースの大きい構造物である発泡材料 (例えば網目構造の硬質又は弾性ポリウレタンフォーム) のような他の材料を適所に形成させることもできるし、あるいは触媒成分の周りに施すこともできる。

約1/4インチ〜1/2インチのペレット、球体、及びビル等の大きめの触媒成分の場合、このような大きな各成分は、前述したように、スペーシング成分と個別に密に結びついてもよいし、あるいはスペーシング成分によって取り囲まれてもよい。

スペーシング成分が完全に触媒成分を覆うことが必須要件ではない。必要なことは、触媒成分と密に結びついたスペーシング成分が、種々の触媒成分を互いに離れた状態で前述したように配置させるよう作用することだけである。従って、スペー

ておくために開放端が縫いつけられる。次いでこのベルトをらせん形にねじって、蒸留塔の内部に装着させる。オープンメッシュの編組ステンレス鋼ワイヤのストリップも、ベルトと共にねじられ、このステンレス鋼ワイヤは、モレキュラーシーブを充填した布ポケットを隔てるよう、且つ蒸気流れに対する通路を与えるよう作用する。

ワイヤメッシュは、触媒 (ベルト) に対する支持体となり、且つ触媒粒子を通してのある程度の蒸気の通過を与えるが、もしこのことがないと、大きな圧力降下を有する非常に密な触媒層が形成されてしまう。従って、下向きに流れる液体は、蒸留塔内において上昇蒸気と密に接触する。

工業的規模の運転においては、触媒充填物は、前述したものと類似のモレキュラーシーブ充填布ベルトの層と、適切な材料 (例えば、波形のワイヤスクリーンやワイヤクロス又は編組ワイヤメッシュ) から作製されたスペーシング材料とを交互に配置することにより造られる。布ベルトの層は垂直にも水平にも配置することができる。作製を

ーシング成分は事実上、触媒成分がランダムではあるが実質的に均一に分布している実質的にオープンスペースのマトリックスを与える。

本発明において使用するための好ましい触媒蒸留塔構造物は、樹脂粒子を布ベルトの複数のポケット中に装入してなり、この布ベルトが、オープンメッシュの編組ステンレス鋼ワイヤにより、2つを一緒にらせん形にねじることによって、蒸留塔反応器中に支持される。これによって必要な流れが可能となり、触媒の損失が防げる。布は、反応中において不活性であれば、いかなる材料でもよい。コットンやリネンが有用であるが、ガラス繊維クロス又は“テフロン”クロスが好ましい。

以下に記載の実施例においては、触媒充填物は、幅が約6インチのガラス繊維布ベルトの形態のバッグからなり、幅が約3/4インチの狭いポケットがベルトを横切る形で縫いつけられている。ポケットは約1/4インチ離れて配置されている。これらのポケットには触媒粒子が充填されてほぼ円筒状の容器を形成しており、そして粒子を閉じ込め

容易にするためには、また蒸気流れの通路をより均一に分布させるためには、垂直配向が好ましい。この触媒充填物セクションの高さは、数インチ〜数フィートの適切な高さでなければならない。組み立てと取り付けが簡単であることから、触媒充填物は所望の形状とサイズを有するセクションに造られ、各セクションは、そのサイズと形状に従ってタイワイヤ (tie wires) の周囲取り巻きバンドと共に固定される。蒸留塔内における完全な形の集成物は、層状に配置されたいくつかのセクションからなり、触媒を充填したベルトの配向が連続層の形で直角に変わっていて、液体と蒸気の流れ分布を向上させている。

実施例1

反応器は1インチ、6フィートのステンレス製チューブであり、一緒にボルト締めされた2フィートのセクションを含む。下部と上部の2フィートセクションは従来の蒸留充填物を含有し、中央の2フィートセクションはポケット中にアンバーリスト (Amberlyst) 15 を含有している (4つのポ

ケットは前述したようにデミスクーワイヤを使用
してねじられている)。窒素加圧下において、触
媒層の頂部より約6インチ上の箇所に、ロタメ
ーターにより蒸留塔に水を供給した。微量計量弁
を使用して、オレフィン（イソブチレン又はイソ
アミレン）をタンクから触媒層より下の箇所に供
給した。ガスオーバーヘッドのゆっくりした一定
のブリードが得られるような蒸留塔圧力が保持さ
れるよう、液体オレフィンの供給速度を調節した。
オレフィンを加える速度は、反応速度よりやや大
きかった。水の供給速度と塔底液の取り出し速度
は関連している。水のロタメーターを所定の値に
設定し、一定の塔底液レベルが保持されるよう、
塔底液の取り出し速度を調節した。

50メートルのSE-30 キャピラリーカラムとFID
を使用して、気-液クロマトグラフィーにより塔
底液サンプルを分析した。

いくつかの実験の条件と結果を第I表と第II表
に示す。

1-アミルアルコールを製造に対して平衡状態
は望ましくなく、実験室用蒸留塔においてはTBA
の場合よりコントロールが難しかった。これは、
触媒層におけるC₃オレフィン比に関して、水に対
する要件がより厳しいためであると思われる。

実施例2

上記実施例においてはイソブチレンの転化率は
満足できるものであるけれども、TBA に対する選
択性は急激に低下することが判明した。これは、
触媒を水和状態に保持するために触媒を湿潤する
際に、質量移動の問題が起こるためである。過剰
の水を使用することなく所望の水和状態を達成す
るために、触媒層の液体レベルで蒸留塔を運転し
た。触媒層の液体レベルを適用した場合としない
場合について比較を行った（触媒層間の圧力差に
より測定）。試運転においては、直径1インチで
長さ10フィートの蒸留塔を使用した。ワイヤメッ
シュと共にねじったベルト上のポケットに、4フ
ィーのローム&ハース社のアンバーリスト15触媒
を挿入した。得られた結果を第III表に示す。

第I表

第三級ブチルアルコールの製造

実験番号	A-11-46	A1-1-48	A-11-50	A-11-52
温度, °F				
塔底液	250	180	250	215
触媒層	185	165	180	180
オーバーヘッド	還流なし	162	176	180
圧力, psig	160	140	185	225
分析				
供給物中の				
イソブチレン重量%	100.0	42.5	42.4	10.2
塔底液中のTBA ¹	41.3 ²	98.9 ²	98.3 ²	96.8 ²
塔底液中のDIB ¹	42.6	0.2	0.7	3.2

- ¹ 塔底液サンプルからの少量のC₃成分の気化後。
² 塔底液中に水層が存在。FID による分析によれば、TBA 99.7%, 未知物質0.3%。
³ 水層は存在しなかった。

第II表

第三級アミルアルコールの製造

実験番号	II-54	II-55
温度, °F		
塔底液	160	230
触媒層	140-141	160-171
オーバーヘッド	138	160
圧力, psig	40	25
分析, 重量%		
C ₃ 供給物中の		
イソブチレン	25	25
塔底液中のC ₃ 成分	78.9	71.6
塔底液中のt-7:1.57:1.0	18.1	27.1
塔底液中のdimer	3.0	0.3
未知物質		1.0

第III表

1-ブチルアルコールの製造

	標準法	触媒層中に液体が存在
オーバーヘッド 圧力, psig	160	165
供給速度, ml/min. liq		
C ₃ 成分 (42%IB) ¹	5.0	5.0
H ₂ O	0.68	0.78
塔温度, °F		
オーバーヘッド	168	165
触媒ゾーン	165	185
塔底液	230	315
触媒ゾーン間の		
圧力差	0.0	72
塔底液の分析, wt%		
Li. Ends (C ₃ +C ₄)	46.9	5.3
TBA	18.0	93.7
DIB	35.1	1.0

- ¹ 供給物の分析, 重量%: イソブタン 14.84;
n-ブタン 7.91; プテン-1 10.51; トラン
ス-ブテン-2 16.44; シス-ブテン-2
7.79; イソブテン 41.62
² 圧力差は、触媒ゾーンでの通常の蒸留圧力にお
ける圧力変化%として、そして触媒ゾーンにお
いて液体と共に全て溢流させるものとして測定
した。

4. (図面の簡単な説明)

第1図は、本発明の1つの実施態様を示した概
略図である。

第2図は、本発明の好ましい実施態様を示した
概略図である。

図中、

1……蒸留塔反応器、2……触媒層部分、3……蒸留
塔上側部分、4……蒸留塔下側部分、5……オレフィ
ン供給物、6……オーバーヘッド、7……凝縮器、
8……アキュムレーター、20……液体流れレストリク
ター、22……液体バイパスライン、
である。

代理人 弁理士 湯 浅 泰 三
(外4名)

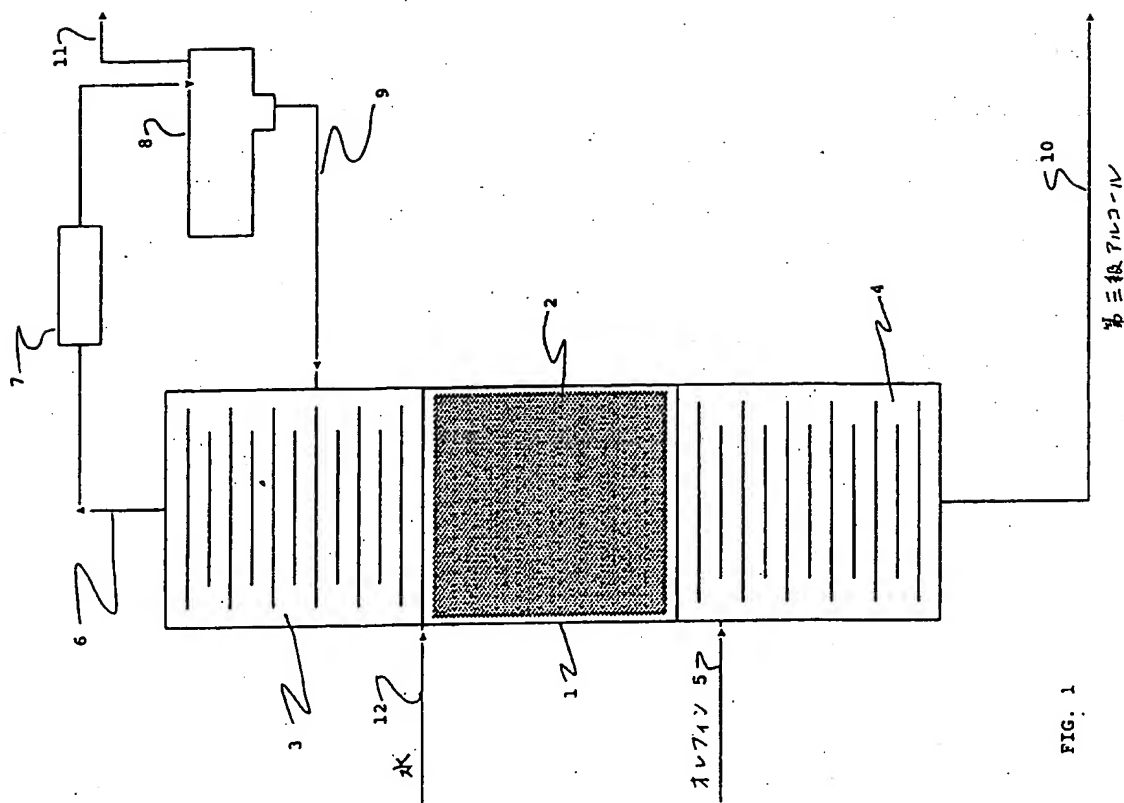


FIG. 1

